

PCT/JP2004/000473

24. 2. 2004

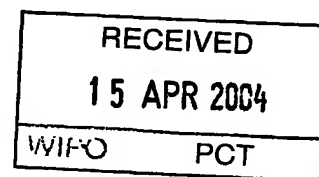
日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 1月21日

出願番号  
Application Number: 特願2003-012363  
[ST. 10/C]: [JP2003-012363]



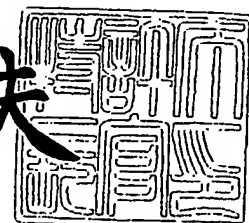
出願人  
Applicant(s): 電気化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月 1日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3026668

【書類名】 特許願

【整理番号】 A101620

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C23C 24/08  
C04B 35/44

【発明者】

【住所又は居所】 東京都町田市旭町三丁目 5 番 1 号 電気化学工業株式会  
社 中央研究所内

【氏名】 川崎 卓

【発明者】

【住所又は居所】 東京都町田市旭町三丁目 5 番 1 号 電気化学工業株式会  
社 中央研究所内

【氏名】 伊藤 和弘

【発明者】

【住所又は居所】 東京都町田市旭町三丁目 5 番 1 号 電気化学工業株式会  
社 中央研究所内

【氏名】 伊吹山 正浩

【特許出願人】

【識別番号】 000003296

【氏名又は名称】 電気化学工業株式会社

【代表者】 晝間 敏男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 028565

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜の製造方法と積層体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜の製造方法であって、酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート粉末を用いて溶射することを特徴とする酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜の製造方法。

【請求項 2】 酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート粉末の酸素ラジカル含有量が  $1020 \text{ cm}^{-3}$  以上であることを特徴とする請求項 1 記載の酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜の製造方法。

【請求項 3】 基材上に酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜を形成してなる積層体であって、前記酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜が酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート粉末を用いて溶射して成ることを特徴とする積層体。

【請求項 4】 基材が酸化ジルコニウムからなる焼結体であることを特徴とする請求項 3 記載の積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸化触媒、イオン伝導体などの用途展開が期待されている、活性酸素種である  $\text{O}_2^-$  や  $\text{O}^-$  の酸素ラジカルを高濃度に含むカルシウムアルミネート膜およびその積層体に関する。

【0002】

【従来技術】

$\text{O}_2^-$  や  $\text{O}^-$  の酸素ラジカルは、活性酸素の 1 種であり、有機物や無機物の酸化過程で重要な役割を果たすことが知られている。酸化物化合物の固体表面上に吸着した  $\text{O}_2^-$  については、広範な研究が行われている（非特許文献 1 参照）。

【0003】

【非特許文献 1】

J. H. Lunsford, Catal. Rev. 8, 135, 1973, M.

Che and A. J. Tench, Adv. Catal, 32, 1, 1983。

【0004】

この研究では、 $\gamma$ 線などの高エネルギーの放射線を酸化物化合物表面に照射することで $O_2^-$ を作成している。

【0005】

$O_2^-$ を構成アニオンとする結晶は $RO_2$  ( $R$ =アルカリ金属)が知られているが、これらの化合物はいずれも $300^\circ C$ 以下の低温で容易に分解してしまうため、酸化触媒、イオン伝導体などの用途には使用できない。

【0006】

1970年にH. B. Bartlらは、 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  (以下、 $C_{12}A_7$ という) 結晶においては、2分子を含む単位胞にある66個の酸素のうち、2個はネットワークに含まれず、結晶の中に存在するケージ内の空間に「フリー酸素」として存在すると主張している (非特許文献2 参照)。

【0007】

【非特許文献2】

H. B. Bartl and T. Scheller, Neues Jahrb. Mineral., Monatsh. 1970, 547。

【0008】

また、細野らは、 $CaCO_3$ と $Al_2O_3$ または $Al(OH)_3$ を原料として空气中で $1200^\circ C$ の温度で固相反応により合成した $C_{12}A_7$ 結晶中に $1 \times 10^{19}/cm^3$ 程度の $O_2^-$ が包接されていることを電子スピン共鳴の測定から発見し、フリー酸素の一部が $O_2^-$ の形でケージ内に存在するというモデルを提案している (非特許文献3 参照)。

【0009】

【非特許文献3】

H. Hosono and Y. Abe, Inorg. Chem. 26, 1193, 1997。

【0010】

C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>は、融点1415℃の安定な酸化物であり、包接されるO<sub>2</sub><sup>-</sup>の量を増加させ、可逆的な取り込み、放出が可能となれば、酸化触媒、イオン伝導体などとしての用途が開けるものと期待できる。

#### 【0011】

細野らは更に、前記O<sub>2</sub><sup>-</sup>を包接するC<sub>12</sub>A<sub>7</sub>について検討を行い、CaCO<sub>3</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>又はCaOと、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はAl(OH)<sub>3</sub>とを原料に用い、酸素分圧10<sup>4</sup>Pa以上、水蒸気分圧10<sup>2</sup>Pa以下の乾燥酸化雰囲気下、1200℃以上1415℃未満に焼成し、固相反応させることで、活性酸素種であるO<sub>2</sub><sup>-</sup>及びO<sup>-</sup>を1020/cm<sup>3</sup>以上の高濃度で包接するC<sub>12</sub>A<sub>7</sub>を得ている（特許文献1参照）。

#### 【0012】

##### 【特許文献1】

特開2002-3218公報。

#### 【0013】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかし、細野らの見いだした高濃度に活性酸素種を含有するC<sub>12</sub>A<sub>7</sub>を産業上利用する場合、更に解決すべき課題がある。

#### 【0014】

すなわち、高濃度の酸素ラジカルを含有するC<sub>12</sub>A<sub>7</sub>を、酸化触媒、イオン伝導体等の用途に適用する場合、当該用途に応じた機能を充分発揮させるためには、それぞれの用途に適合した様々な形態とする必要がある。

#### 【0015】

C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>を粉末形態で使用する場合以外は、形態の付与はC<sub>12</sub>A<sub>7</sub>を焼結させることによってなされるのが一般的である。焼結体は、原料となるC<sub>12</sub>A<sub>7</sub>粉末またはカルシウム化合物とアルミニウム化合物との混合粉末を、金型等を用いて所定の形状に成形した後に焼成することによって、製造することができる。しかし、大面積の板状品等の大型品を製造する際には大規模な成形機や焼成炉が必要になるため、高価なものになってしまう。

#### 【0016】

この対策として、大面積化が比較的容易な  $C_{12}A_7$  の膜を形成させることが考えられる。しかし、膜形成の具体的な方法として、スパッタ法やレーザーアブレイシブ法などの物理気相蒸着 (PVD) 法、ゾルゲル法あるいは化学気相蒸着 (CVD) 法等が挙げられるが、それぞれに問題点があった。

#### 【0017】

すなわち、PVD法やゾルゲル法で得られる  $C_{12}A_7$  膜は非晶質であり、そのままでは酸素ラジカルを包接することができない。酸素ラジカルを高濃度に包接できる結晶質の  $C_{12}A_7$  とするためには、成膜後さらに  $1000^{\circ}\text{C}$  以上の高温で熱処理する必要がある。

#### 【0018】

CVD法によれば結晶質の  $C_{12}A_7$  を直接成膜することが可能であるが、基材は  $1000^{\circ}\text{C}$  以上の高温に保持せねばならない。従い  $C_{12}A_7$  膜と基材との熱膨張係数が一致しないと、冷却時に膜が基材から剥離したり、膜にクラックが発生したりする。

#### 【0019】

以上のように、前記の方法では、酸素ラジカルを高濃度に包接できる結晶質の  $C_{12}A_7$  膜を得るための基材は、 $1000^{\circ}\text{C}$  以上の高温に耐え、高温で  $C_{12}A_7$  と反応せず、さらに  $C_{12}A_7$  と熱膨張係数が一致するものでなければならず、基材の材質が大幅に制限されている。

#### 【0020】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、 $C_{12}A_7$  焼結体、ことに  $C_{12}A_7$  膜の有する前記の問題点について、溶射法と呼ばれる膜形成法を用いるときにのみ解決でき、しかも酸素イオン導電性に優れる積層体が容易に再現性高く得ること見出し、本発明に至ったものである。

#### 【0021】

即ち、本発明は、酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜の製造方法であつて、酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート粉末を用いて溶射することの特徴とする酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜の製造方法であり、好ましく

は、酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート粉末の酸素ラジカル含有量が  $1020 \text{ cm}^{-3}$  以上であることを特徴とする前記の酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜の製造方法である。

#### 【0022】

また、本発明は、基材上に酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜を形成してなる積層体であって、前記酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜が酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート粉末を用いて溶射して成ることを特徴とする積層体であり、好ましくは、基材が酸化ジルコニウムからなる焼結体であることを特徴とする前記の積層体である。

#### 【0023】

##### 【発明の実施の形態】

本発明は、酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜の製造方法であって、酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート粉末を用いて溶射することを特徴とする酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜の製造方法であり、好ましくは、酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート粉末の酸素ラジカル含有量が  $1020 \text{ cm}^{-3}$  以上であることを特徴とする前記の酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜の製造方法である。

#### 【0024】

本発明は、本発明者が酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜を得る方法を実験的にいろいろ検討した結果、カルシウムアルミネート粉末を原料粉末としてこれを溶射するときにカルシウムアルミネート膜が得られ、このときにカルシウムアルミネート粉末の結晶性がほぼ保たれることから、この性質を利用して、カルシウムアルミネート粉末に予め酸素ラジカルを含有させる処理を施しておくだけで、酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜を得ることができ、従来技術の前記問題が一気に解消できることを見出したことに基づいている。

#### 【0025】

本発明におけるカルシウムアルミネートは、主たる元素が  $\text{Ca}$ 、 $\text{Al}$ 、酸素 ( $\text{O}$ ) で構成され、さらに主たる鉱物相が結晶性の  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ) である。カルシウムアルミネートとしては、他に、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

$C_3A$ 、 $CaO \cdot Al_2O_3$  ( $CA$ )、 $CaO \cdot 2Al_2O_3$  ( $CA_2$ )、 $CaO \cdot 6Al_2O_3$  ( $CA_6$ ) などの鉱物相を含有できるが、結晶質の  $C_{12}A_7$  だけが酸素ラジカルを  $10^{20}/cm^3$  以上の高濃度で包接する性質を有する。

#### 【0026】

カルシウムアルミネートの主たる成分を  $C_{12}A_7$  にするためには、原料中に含まれる  $Ca$  と  $Al$  のモル比を、 $0.77 \sim 0.96$  とすれば良い。 $Ca$  と  $Al$  のモル比が上記以外の範囲では、 $C_{12}A_7$  以外のカルシウムアルミネートである  $C_3A$  や  $CA$  の生成量が多くなり、酸素ラジカルを包接する性質が損なわれる。このため本発明には適さない。

#### 【0027】

本発明に用いられるカルシウムアルミネート粉末は、前述の配合となるように、いろいろな原料から得ることができる。その原料として用いられる  $Ca$  源の物質としては、例えば石灰石 ( $CaCO_3$ )、消石灰 ( $Ca(OH)_2$ ) または生石灰 ( $CaO$ ) などがあげられる。また  $Al$  源の物質としてはアルミナ ( $Al_2O_3$ )、水酸化アルミニウム ( $Al(OH)_3$ )、ボーキサイトまたはアルミ残灰などがあげられる。これらのうち、入手が容易であり安全性が高いことから、特に  $CaCO_3$  及び  $Al_2O_3$  を好適に使用することができる。

#### 【0028】

前記の原料を混合後、雰囲気と温度を制御した条件下で直接固相反応させることによって、あるいは固相反応後に雰囲気と温度を制御した条件下で保持することによって酸素ラジカルを  $10^{20}/cm^3$  以上の高濃度で包接するカルシウムアルミネートが得られる。雰囲気と温度を制御した条件の具体例は、例えば酸素分圧  $10^4 Pa$  以上、水蒸気分圧  $10^2 Pa$  以下の乾燥酸化雰囲気、 $1200^\circ C$  以上  $1415^\circ C$  未満の温度である。

#### 【0029】

前記操作で得た高濃度の酸素ラジカルを包接したカルシウムアルミネートは、粉碎や篩い分けなどの方法で  $10 \sim 100 \mu m$  好ましくは  $10 \sim 50 \mu m$  に粒径を調整して、溶射用の原料に適した粉末とされる。



## 【0030】

本発明における溶射法としては、プラズマ溶射法、フレイム溶射法、爆発溶射法あるいはレーザー溶射法等であればいずれでも良いが、膜の均一性や膜と基材の密着性が良好であり、安全性や経済性にも優れたプラズマ溶射法が特に好ましい。

## 【0031】

本発明に於いて溶射法が選択される理由については、明らかでないが、本発明者は次の通りに考えている。即ち、溶射法に用いる一般的な溶射装置においては、粉末等の原料が溶射ガンと呼ばれる部位に搬送されると同時に、プラズマやフレイムによって高温に加熱されて少なくとも表面が液状になり、これが溶射ガンの先端から連続的に噴射されて基材表面に付着した後、凝固することによって膜が形成されると言われている。

## 【0032】

溶射法で得られるカルシウムアルミネート膜は、PVD法、ゾルゲル法あるいはCVD法で得られる膜とは異なり、基材を加熱せずに成膜されるにも関わらず結晶質である。これは、溶射法における原料がPVD法、ゾルゲル法あるいはCVD法とは異なり、気化あるいは化学反応等による著しい状態変化を起こさずに、単に表面或いはその近傍が高温で融解した後、基材上で凝固するに過ぎず、原料の組成や結晶構造がそのまま膜に反映されやすいためである。

## 【0033】

また、本発明は、基材上に酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜を形成してなる積層体であって、前記酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜が酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート粉末を用いて溶射して成ることを特徴とする積層体であり、好ましくは、基材が酸化ジルコニウムからなる焼結体であることを特徴とする前記の積層体である。

## 【0034】

上述した通りに、本発明により、基材を加熱せずに結晶質のカルシウムアルミネート膜が得られ、しかも溶射法を採用しているので、基材の材質は耐熱性、反応性あるいは熱膨張係数によって制限されず、広い範囲で選定できる特徴があり、

いろいろな積層体を得ることができる。このためセラミックス基材だけでなく、例えばPVD法、ゾルゲル法あるいはCVD法では困難であった金属やガラスの基材なども用いることができる。また溶射の際に溶射ガンを移動させれば、大面積の基材や、曲面を有する基材上への成膜も容易にできる。基材は必要に応じ、膜との密着性を向上させるため表面粗化の前処理が施される場合がある。

#### 【0035】

特に、本発明の好ましい実施態様として、基材に酸化ジルコニウムからなる焼結体を用いた積層体が挙げられる。この積層体は高温（約750℃）条件下で酸素イオンの移動が可能である酸化ジルコニウムの焼結体表面に高酸素ラジカル含有のカルシウムアルミネート膜が形成されているので、酸素ラジカル或いは酸素イオンを提供するイオン源として好適に用いられる。なお、本発明における酸化ジルコニウム（ $ZrO_2$ 、ジルコニアともいう）からなる焼結体とは、ジルコニア単独の焼結体の他、酸化イットリウム（ $Y_2O_3$ 、イットリアともいう）或いは酸化カルシウム（ $CaO$ 、カルシアともいう）などで安定化したジルコニアの焼結体も含む。

#### 【0036】

##### 【実施例】

以下、実施例及び比較例をあげて、さらに本発明を説明する。

#### 【0037】

##### （実施例1）

炭酸カルシウム（ $CaCO_3$ ）粉末と、アルミナ（ $\gamma-Al_2O_3$ ）粉末を、CaとAlのモル比が1:0.82になるように混合した後、大気中、1300℃で3時間焼成して白色粉末を得た。冷却後X線回折測定を行い、この粉末が $C12A7$ であることを確認した。

#### 【0038】

さらに前記粉末を酸素分圧 $4 \times 10^4$  Pa、水蒸気分圧 $10^2$  Paの乾燥酸化雰囲気下、1250℃で2時間焼成した。冷却後室温及び77KでのESRスペクトルを測定し、それぞれの吸収バンドの強度から $O_2^-$ イオンラジカル及び $O^-$ イオンラジカルの濃度を求めたところ、それぞれ $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であっ

た（以下、この粉末を「酸素ラジカル含有C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>粉」という）。

#### 【0039】

前記の酸素ラジカル含有C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>粉を粉碎、篩い分けして10～100 $\mu$ mの粉末を調製し、プラズマ溶射機に装填した。プラズマガスはアルゴンと水素の混合ガスを用い、電流値500アンペア、電圧値64ボルト、溶射距離100mmの条件で、表面を#54のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ブラスト材でブラスト処理して粗らした鋼製の基材上に溶射を行った。

#### 【0040】

得られた溶射膜は、走査型電子顕微鏡（SEM）によって厚さ約150 $\mu$ mで基材に隙間無く密着していることを確認した。またX線回折測定によって結晶質のC<sub>12</sub>A<sub>7</sub>であることを確認した。さらに膜を基材から剥ぎ取った後、ESRスペクトルを測定し、O<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンラジカル及びO<sup>-</sup>イオンラジカルの濃度を求めたところ、それぞれ4×10<sup>20</sup>cm<sup>-3</sup>であった。

#### 【0041】

##### （実施例2）

実施例1の酸素ラジカル含有C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>粉を、粉碎、篩い分けして10～50 $\mu$ mの粉末を調製し、プラズマ溶射機に装填後、直径25mm、厚さ2.8mmのイットリア（Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）安定化ジルコニア（ZrO<sub>2</sub>）円板（ニッケトー製YSZ-8）の片面をブラスト処理した基材上に、実施例1と同じ条件で溶射を行った。

#### 【0042】

得られた溶射膜は、実施例1と同じ操作で、厚さ約100 $\mu$ mで基材に隙間無く密着していること、結晶質のC<sub>12</sub>A<sub>7</sub>であること、O<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンラジカル及びO<sup>-</sup>イオンラジカルの濃度が、それぞれ5×10<sup>20</sup>cm<sup>-3</sup>であることを確認した。

#### 【0043】

##### （実施例3）

実施例2において、円板の代わりに、外径17mm、内径13mm、長さ300mmの円筒状のイットリア安定化ジルコニア（ニッケトー製YSZ-8）を用い

、外面をブラスト処理して基材としたこと以外は、実施例 2 と同様にして溶射を行い、溶射膜が厚さ約  $120\ \mu\text{m}$  で基材に隙間無く密着していること、結晶質の  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  であること、 $\text{O}_2^-$  イオンラジカル及び  $\text{O}^-$  イオンラジカルの濃度が、それぞれ  $4 \times 10^{20}\ \text{cm}^{-3}$  であることを確認した。また、このものは  $750^\circ\text{C}$  において、酸素イオンのイオン源として動作可能であった。

#### 【0044】

(比較例)

実施例 1 と同様にして、 $\text{O}_2^-$  イオンラジカル及び  $\text{O}^-$  イオンラジカルをそれぞれ  $5 \times 10^{20}\ \text{cm}^{-3}$  含む  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  粉末を作製した後、金型成形を行い、さらに酸素分圧  $4 \times 10^4\ \text{Pa}$ 、水蒸気分圧  $10^2\ \text{Pa}$  の乾燥酸化雰囲気下、 $1390^\circ\text{C}$  で 2 時間焼成して焼結体を作製した。焼結体の一部を粉碎後、X 線回折測定を行い  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  であることを確認した。また ESR スペクトルを測定で求めた  $\text{O}_2^-$  イオンラジカル及び  $\text{O}^-$  イオンラジカルの濃度はそれぞれ  $6 \times 10^{20}\ \text{cm}^{-3}$  であった。この焼結体の残部を加工して、直径  $50\ \text{mm}$ 、厚さ  $5\ \text{mm}$  の円板を作製した。

#### 【0045】

この円板をターゲットとして、RF マグネトロンスパッタ装置を用いて鋼製の基材上に厚さ  $100\ \text{nm}$  のスパッタ膜を形成した。得られた膜は X 線光電子スペクトル測定 (XPS) によって、 $\text{C}_{12}\text{A}_7$  の組成を有するカルシウムアルミネートであることを確認したが、X 線回折測定によって明瞭な回折線が得られず非晶質であった。

#### 【0046】

さらにスパッタ時間を延長したところ、厚さ  $10\ \mu\text{m}$  のスパッタ膜となった時点で、膜が基材から剥離したので、剥落した膜を捕集して ESR スペクトルを測定し、 $\text{O}_2^-$  イオンラジカル及び  $\text{O}^-$  イオンラジカルの濃度を求めたところ、それぞれ  $1 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$  以下であった。

#### 【0047】

【発明の効果】

本発明によれば、原料に予め高濃度に酸素ラジカルを含有するカルシウムアルミ

ネート粉末を用いてこれを溶射することのみで、高濃度に酸素ラジカルを含有するカルシウムアルミネート膜が得られるので、用途に応じて大面積や複雑形状の酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜を容易に再現性高く提供することができ、産業上非常に有用である。

【0048】

加えて、本発明によれば、所望の形状、特性を有する基材表面に、高濃度に酸素ラジカルを含有するカルシウムアルミネート膜を形成した積層体が提供され、この積層体は、例えば、酸化触媒、イオン伝導体用途に好適であり、産業上有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高濃度に酸素ラジカルを含有する  $C_{12}A_7$  を安価に提供する。

【解決手段】 酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート粉末を用いて溶射することを特徴とする酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜の製造方法であり、好ましくは、酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート粉末の酸素ラジカル含有量が  $1020\text{ cm}^{-3}$  以上であることを特徴とする。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 1 2 3 6 3
受付番号	5 0 3 0 0 0 8 9 2 8 2
書類名	特許願
担当官	第五担当上席
作成日	平成 1 5 年 1 月 2 2 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 1月21日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 2 9 6 ]

1. 変更年月日

2 0 0 0 年 1 2 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区有楽町 1 丁目 4 番 1 号

氏 名

電気化学工業株式会社